

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)11月18日

C 08 F 8/12

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリシロキサングラフト型変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法

⑰ 特 願 昭59-88188

⑱ 出 願 昭59(1984)4月30日

⑲ 発 明 者 今 井 清 和 長岡市上除町1585-1
 ⑲ 発 明 者 手 塚 育 志 長岡市下山2-2422-1
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 倉敷市酒津1621番地
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

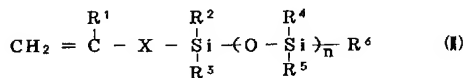
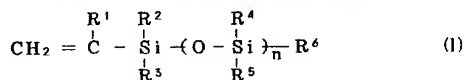
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ポリシロキサングラフト型変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 一般式(I)及び(II)で示されるモノマーから選ばれた少なくとも一種のポリシロキサン基含有モノマーを低級脂肪酸ビニルエステルとラジカル共重合し、えられた共重合体をけん化することを特徴とするポリシロキサングラフト型変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法。



た だ し

n ; 1 以上の整数。

R¹; Hまたは炭素数1～10の炭化水素基。R², R³, R⁴, R⁵; 炭素数1～10の炭化水素基

及び $-(\text{O} - \underset{\text{R}^8}{\overset{\text{R}^7}{\text{Si}}})_q \text{R}^9$ (q は 1 以上の整数;
 R⁷, R⁸, R⁹は炭素数1～10の炭化水素基)
 より選ばれた基。

R⁶; 炭素数1～10の炭化水素基。

X ; $-(\text{CH}_2)_m$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m$ 、
 $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m$ (m は 1 以上の整数)
 から選ばれた基。

(2) ポリシロキサン基含有モノマーが(I)式において R¹が H、R², R³, R⁴, R⁵が CH₃ 基、R⁶が C₄H₉ 基である特許請求の範囲第1項記載のポリシロキサングラフト型変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(A) 本発明の技術分野

本発明はポリシロキサン基を側鎖に有するグラフト型の変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法に関するものである。更に詳しくは表面エネルギーの低い、撥水性、防汚性、剥離性に優れた皮膜を形成する新規な変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法に関するものである。

(B) 従来技術及びその問題点

従来物体表面の表面エネルギーを低下させ、優れた撥水性、防汚性、剥離性等の表面特性を付与する方法として、シリコン樹脂を物体表面にコーティングする方法があるが、シリコン樹脂層と基体物体表面との接着性に難点があり、使用中にコーティング層がはがれて耐久性に欠ける等の問題点がある。

また、トリメチルシロキシビニルジメチルシラン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) のごときビニルシロキサンが酢酸ビニルとラジカル共重合することが知られている。〔R. M. Pike および D. L. Balley; J. Polymer Science 22, 55 (1956)〕しかしながらこれらの共重合体はその皮膜の表面エネルギーが低くなく、その撥水性、防汚性、剥離性等の表面特性が不十分である。

(C) 本発明の構成、目的および作用効果

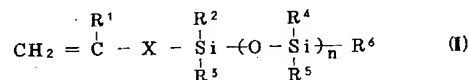
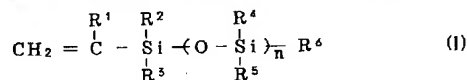
本発明は下記一般式 (I) および (II) で表わされるモノマーから選ばれた、少なくとも一種の特定のポリシロキサン基を含有するモノマーをいわゆるマク

$-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_m$ (m は 1 以上の整数) から選ばれた基。

本発明の目的は上記の特定のポリシロキサン基を含有するモノマー (以下マクロモノマーと称することがある) を低級脂肪酸ビニルエステルとりわけ酢酸ビニル (以下 VAc と称する) とラジカル共重合し、該共重合体をけん化することにより、ポリシロキサン基が効率よくグラフトした形の、表面エネルギーの低い、撥水性、防汚性、剥離性等の優れた表面特性を有する皮膜を形成する変性ポリビニルアルコール系共重合体 (以下変性 PVA と称する) をえることである。

本発明者らは基体物体に対する接着性が良好で耐久性に優れ、かつ表面特性もすぐれるコーティング材料に関し鋭意検討した結果、特定のポリシロキサン基を含有するマクロモノマーを VAc と共重合し、該共重合体をけん化することによりえた変性 PVA がその表面特性にもすぐれ、かつ基体物質、例えば紙、繊維などへの接着性にもすぐれ耐久性も良好であることを見出し本発明を完成し

モノマーとして用い、このポリシロキサン基含有モノマーを、低級脂肪酸ビニルエステルとりわけ酢酸ビニルとラジカル共重合し、得られた共重合体をけん化することを特徴とする、ポリシロキサン基がグラフトした変性ポリビニルアルコール系共重合体の製法を提供するものである。



ただし

n ; 1 以上の整数。

R¹; H または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基。

R², R³, R⁴, R⁵; $\overset{\text{R}^7}{\underset{\text{R}^8}{\text{Si}}}$ 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基
及び $-(\text{O} - \overset{\text{R}^7}{\underset{\text{R}^8}{\text{Si}}})_q \text{R}^9$ (q は 1 以上の整数;
R⁷, R⁸, R⁹ は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基)

より選ばれた基。

R⁶; 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基。

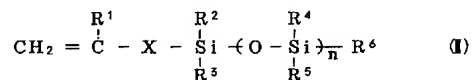
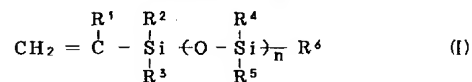
X ; $-(\text{CH}_2)_m$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m$ 、

たものである。

本発明の特徴はポリシロキサン基を含むマクロモノマーの共重合割合 (変性度) が少量でも、得られる変性 PVA の表面特性が極めて優れていることである。またその結果、得られる変性 PVA の造膜性が非常に良いことも大きな特徴である。

(D) 本発明のより詳細な説明

本発明で使用されるポリシロキサン基を含有するモノマー (マクロモノマー) は下記一般式 (I) および (II) 式で示されるものである。



ただし

n ; 1 以上の整数。

R¹; H または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基。

R², R³, R⁴, R⁵; $\overset{\text{R}^7}{\underset{\text{R}^8}{\text{Si}}}$ 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基
及び $-(\text{O} - \overset{\text{R}^7}{\underset{\text{R}^8}{\text{Si}}})_q \text{R}^9$ (q は 1 以上の整数;

R^7, R^8, R^9 は炭素数1～10の炭化水素基より選ばれた基。

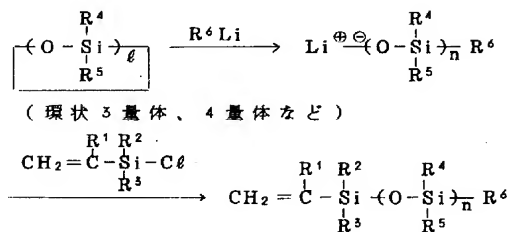
R^6 ：炭素数1～10の炭化水素基。

X ： $-(CH_2)_m$ 、 $-O-$ 、 $-O-(CH_2)_m$ 、 $-CONH-(CH_2)_m$ （ m は1以上の整数）から選ばれた基。

特に n は1以上、好ましくは3以上、さらに好ましくは6以上の整数が望ましい。上限は特に制限はないがあまり大きすぎるとビニルエステルモノマーへの溶解性が低下するので200以下が望ましい。また R^1 はHまたは CH_3 が好ましい。 R^2, R^3, R^4, R^5 は同一または異種の脂肪族または芳香族の炭化水素基から選ばれるが、アルキル基（例えばメチル基）またはフェニル基が好ましい。 R^6 はアルキル基、とりわけ C_4H_9 基が好ましい。 X は $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-C(=O)-NH-(CH_2)_m$ などが好ましい。

これらのマクロモノマーは種々の方法で合成できるが、アルキルリチウム等のアニオン触媒を用い、環状シロキサンをアニオン重合し、生成し

たりビングポリシロキサンアニオンにジアルキルビニルシランを反応させることにより収率よく合成できる。反応式で例示すると次のプロセスで合成される。



(I)のモノマーも同様に合成できる。

特に $CH_2=CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}-(O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si})_n-C_4H_9$ が合成も容易であり、低級脂肪酸ビニルエステルとの共重合性にもすぐれ好ましい。

マクロモノマーの使用量は目的とする変性PVAの品質に応じ、またマクロモノマーの反応性を考慮して決定されるが、変性PVA中のポリシロキサン基を含む単位の含量が2～50重量%、好ましくは3～40重量%になるように使用すること

とが望ましい。

マクロモノマーが共重合される低級脂肪酸ビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等の公知の低級脂肪酸ビニルエステルが使用できるが、とりわけ酢酸ビニル(VAc)が安価で重合性も良好であり最も好ましい。

マクロモノマーと低級脂肪酸ビニルエステルとりわけVAcとの共重合は公知のラジカル重合法で実施される。すなわちVAcにマクロモノマーを混合し、ラジカル重合開始剤により重合することにより製造される。ラジカル重合開始剤の代りに光、放射線、電子線等の照射による重合も可能である。重合方式としては回分方式、連続方式、半回分方式など種々の方法で実施される。

重合開始剤としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、1,1'-アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロ

ニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-アミノプロパン)二塩基酸、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、 α -ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ジ α -ブチルクメンヒドロペルオキシドなどの公知のラジカル重合開始剤および過氧化物と還元剤のいわゆるレッドックス系開始剤などが使用できる。

重合反応温度は開始剤の種類により適当な温度が選ばれるが、通常30～100℃が選ばれる。また重合系中にアセトアルデヒド、アルキルメルカプタンなどの重合度調節剤を加えることもできる。重合率は経済性、重合度の調節など目的に応じて適宜決められる。重合系としては溶媒を用いない塊状重合、溶媒を用いる溶液重合、その他懸濁重合、乳化重合など公知のものを採用できる。

共重合を完了した後、反応液中にVAcが残存している場合には蒸留などにより分離除去する必要がある。マクロモノマーが残存する場合もこれを除去するのが好ましいが、残存量が少ない場合や、けん化反応時にアルカリを消費しない場合は必ず

しも除去しなくてもよい。

またVAcとマクロモノマー以外にこれらの単量体と共重合可能な他の不飽和単量体、たとえばエチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、あるいはそのアルキルエステル塩；（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどの不飽和アミド；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩などのスルホン酸基含有単量体などを本発明の変性PVAの特性を損なわない程度の量共存させて重合することとは何ら差しつかえない。

上記方法でマクロモノマー単位を共重合した変性ポリビニルエステル共重合体を通常の方法によりけん化することにより、本発明のポリシロキサン基がグラフトした形で含まれた変性PVAがえられる。けん化反応は通常該ポリビニルエステル共重合体をアルコール溶液、とりわけメタノール溶液として実施するのが有利である。アルコール

は無水物のみならず、少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有させてもよい。けん化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、あるいは炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の弱酸の塩、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルコラート、あるいはアンモニアなどのアルカリ性触媒あるいは塩酸、硫酸などの酸性触媒が使用できる。ポリシロキサン基の加水分解を避けるためには弱アルカリ触媒あるいは強アルカリ触媒を少量用いる温和なけん化条件が好ましい。けん化温度は通常10～50℃の範囲から選ばれる。

けん化反応によりVAc単位は部分的に高度にけん化されてビニルアルコール単位に転換される。この転化率（けん化度）は本発明でえられる変性PVAの使用目的に応じて任意の値とすることができるが、50モル%以上にすることがPVAの本来有する造膜性等の特性にすぐれ好ましい。こ

のようにしてけん化したものを、さらに必要に応じて粉碎、洗浄、乾燥することによつて目的とする変性PVAを得ることができる。

このようにしてえられた変性PVAは水あるいは水／アルコール、ジメチルスルホキシド、などの適当な溶剤に溶解した溶液として、成形あるいはコーティング剤、含浸剤などに使用でき、また低けん化度物では溶融することもできる。

本発明の変性PVAは繊維用糊剤、繊維加工剤、紙の表面サイジング剤、顔料コーティング用のバインダー、抄紙用内添剤、アミノ樹脂接着剤の改良剤、エマルジョン重合時の乳化安定剤、懸濁重合時の重合分散安定剤、マイクロカプセル用壁材、感光性樹脂、成形物（フィルム、シート、パイプ、チューブ、繊維など）、木材、紙、アルミニウム箔、プラスチックなどの接着剤、不織布用バインダーなどの通常のポリビニルアルコールが使用される用途に使用できる。

また本発明の変性PVAの特徴は、形成皮膜の表面特性が良好なばかりではなく、ポリシロキサ

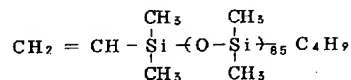
ン基からなる疎水性部分とPVAの親水性部分からなる皮膜を形成する特徴があり、生体親和性のある医用材料として期待される。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中の部及び多は特に指定しないかぎり重量部及び重量%を示す。

実施例1

ジメチルシロキサンの環状3量体をブチルリチウム触媒を用いてリビングアニオン重合し、これにジメチルビニルクロルシラン（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ）を添加、カップリング反応して合成した下記のポリシロキサン基を平均して含有するマクロモノマー-Aを用いてVAcとの共重合を次に示す条件で行なつた。

〔マクロモノマー-A〕



共重合は、上記マクロモノマー-Aを10部と

VAc 90 部をアンプル中にベンゼン 50 部および AIBN 0.75 部と共に入れ、窒素置換後シールし、60℃で1.5時間重合した。アンプルを開封し内容液を大量の石油エーテル中に投入し、析出したポリマーをさらに石油エーテルで洗浄して未反応のVAcおよびマクロモノマーAを除去後乾燥し、ポリマーを11.5部えた。このポリマーの元素分析をしたところ、上記マクロモノマーA単位を10% (0.15モル%)含む酢酸ビニル共重合体であり、CDCl₃溶液中で核磁気共鳴スペクトル(NMR)分析の結果ポリシロキサン単位をグラフトした形のVAc共重合体であることがわかった。

このポリマー 3.0 部をメタノール 200 容量部に溶解し炭酸カリウム 0.24 部を加え室温で6時間攪拌下に反応した。析出ポリマーを分別し、さらにメタノール/水(5/1)にてよく洗浄して炭酸カリウムを除去した後乾燥して1.7部のポリマーをえた。このポリマーを重水素化ジメチルスルホキシド中でNMR分析した結果ポリシロキサン基を含むマクロモノマーA単位を16.5% (0.15

モル%)含み、VAc単位のけん化度は90モル%の変性PVAであることがわかった。このポリマーのジメチルスルホキシド中の極限粘度(30℃)は0.4 dl/gであつた。

えられた変性PVAをジメチルスルホキシド中に溶解した溶液を塩ビ板上に流延乾燥したところ透明で強靱な皮膜がえられた。このフィルムの表面(空気側)の性質を水の接触角を測定して調べたところ115°であり、未変性のPVA(けん化度90モル%)を用いて得られた皮膜の43°に比してはるかに大きく、低エネルギーの撥水性に富む表面を有する皮膜を形成していることがわかつた。

実施例2～4

実施例1で用いたマクロモノマーAを、使用量を、マクロモノマーAとVAcの全量100部に対し5%、20%、30%と変更する以外は実施例1と同一条件でVAcと共重合し、次いでけん化して変性PVAを得た。重合条件と結果を表-1に示した。けん化度はいずれも表-1に示す通りで

ある。また得られた変性PVAを用い、実施例1の方法に従つて得られる皮膜の水の接触角も表-1に併記する。

表 - 1

実施例	仕込みモノマー組成		変性PVA ₀		変性PVA	変性PVAの性質		
	マクロモノマーA (部)	VAc (部)	収量 (部)	収量 (部)	成分含有量 モル%	けん化度 モル%	⑧ [*] (dl/g)	皮膜に対する水 の接触角 ^{*2} (度)
2	5	95	10.5	6.0	8.4	91	0.6	110
3	20	80	5.5	3.4	25.9	88	0.3	120
4	30	70	1.5	1.0	31.9	85	0.2	120

*1: ジメチルスルホキシド中、30℃測定。

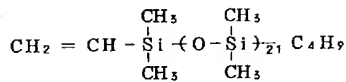
*2: 20℃測定。

表-1より本発明により、水の接触角の大きい低エネルギー表面を与える変性PVAがえられることが明らかである。

実施例5～7

平均値として下記の分子構造を有するマクロモノマー-Bを用いて、下記条件でVAcと共重合し、さらにけん化して変性PVAをえた。結果を表-2に示した。

[マクロモノマー-B]



[共重合条件]

重合開始剤(過酸化ベンゾイル) 0.08部、酢酸メチル 20部、重合温度 60℃、重合時間 2hr、フラスコ中 60℃で攪拌下重合。

[けん化条件]

変性PVAc 10部をメタノール 40部に溶解し、NaOHをVAc単位に対しモル比で0.02用いて40℃で30分間けん化し、固化したポリ

マーをメタノールでよく洗浄後乾燥した。サンプルのけん化度はいずれも96モル%であつた。

表-2

実施例	仕込みモノマー組成		変性PVAc		変性PVAの性質		
	マクロモノマー-B (部)	VAc (部)	収量 (部)	収量 (部)	マクロモノマー-B 成分含有量	* (g)	皮膚に対する水 の接触角* (度)
					重量%		
5	3	97	30	16.2	5.6	0.16	0.8
6	5	95	25	13.8	8.5	0.25	0.7
7	10	90	15	8.7	17.0	0.55	0.6

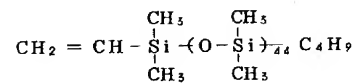
*: 表-1と同一条件で測定。

表-2より、いずれも水の接触角の大きい表面エネルギーの低い皮膜を与える変性PVAが得られるのが明らかである。

実施例8

平均値として下記の分子構造を有するマクロモノマー-Cを用いる以外は実施例5と同じ条件で共重合、けん化した。

[マクロモノマー-C]



えられた変性PVAはマクロモノマー-Cを10重量%(0.15モル%)含有し、けん化度が95モル%、ジメチルスルホキシド中の極限粘度[η]が0.9 dl/gであり、収量は16部であつた。

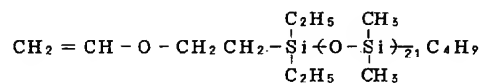
この変性PVAをジメチルスルホキシド/水=20/80の混合溶媒中に溶解した5%水溶液を坪量80 g/m²の印刷用上質紙の上に固形分塗布量で0.5 g/m²(片面)になるよう塗布乾燥した。この塗布紙の表面に水滴を落としたが、1時間以上水

滴が残り撥水性がすぐれることがわかつた。一方通常のPVA(けん化度96モル%)を同様に塗布した場合は、塗布紙の表面に水滴を落とすと2〜3分で水がしみ込み、本発明の変性PVAが紙コーティング剤として撥水性にすぐれることがわかつた。

実施例9

平均値として下記の分子構造を有するマクロモノマーDを用いる以外は実施例1と同一条件で共重合、けん化した。

[マクロモノマーD]



マクロモノマーD単位を3.5重量%(0.1モル%)含有し、けん化度90モル%、ジメチルスルホキシド中の極限粘度 $[\eta]$ 0.25 dl/gの変性PVAを4部えた。この変性PVAよりえた皮膜の水の接触角は103度で、撥水性に富む低エネルギーの表面であつた。